

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年3月28日(28.03.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/058909 A1

(51) 国際特許分類:

G03G 21/00 (2006.01) *C08G 18/20* (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01) *C08G 18/80* (2006.01)
C08G 18/16 (2006.01) *G03G 15/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/031976

(22) 国際出願日: 2018年8月29日(29.08.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-179441 2017年9月19日(19.09.2017) JP

(71) 出願人: N O K株式会社(NOK CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058585 東京都港区芝大門 1 丁
目 1 2 番 1 5 号 Tokyo (JP).

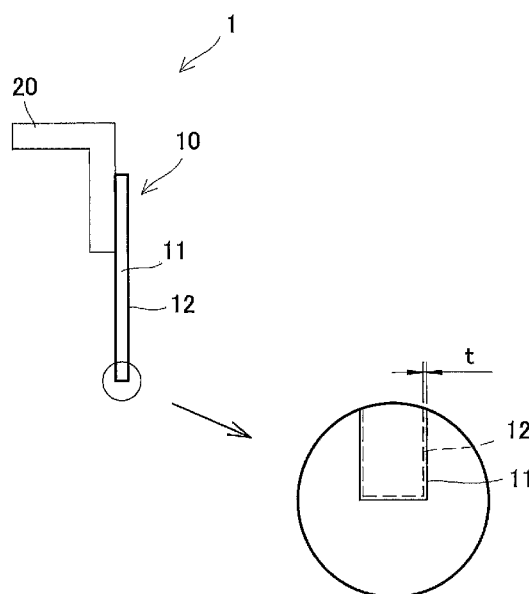
(72) 発明者: 西 口 浩 司 (NISHIGUCHI Koji);
〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場 1 8 7 -
1 1 N O K株式会社内 Ibaraki (JP). 下妻 克
哉(SHIMOTSUMA Katsuya); 〒3191535 茨城県
北茨城市華川町臼場 1 8 7 - 1 1 N O K株式
会社内 Ibaraki (JP). 鈴木 雄太(SUZUKI Yuta);
〒2510042 神奈川県藤沢市辻堂新町 4 - 3 -
1 N O K株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: グローバル・アイピー東京特許
業務法人(GLOBAL IP TOKYO); 〒1600023 東

(54) Title: POLYURETHANE ELASTOMER COMPOSITION, PRODUCTION METHOD FOR CLEANING BLADE, AND CLEANING BLADE

(54) 発明の名称: ポリウレタンエラストマー組成物、クリーニングブレードの製造方法及びクリーニングブレード

[図1]



(57) Abstract: [Problem] To provide: a polyurethane elastomer composition which retains material properties required for cleaning blades and is capable of attaining both improved pot life and improved vulcanization properties; a method for producing a cleaning blade; and the cleaning blade. [Solution] A polyurethane elastomer composition for use in producing cleaning blades, which includes a casting-type polyurethane elastomer, the composition comprising: a bifunctional polyol;



WO 2019/058909 A1

京 都 新 宿 区 西 新 宿 8 丁 目 3 番 3 0 号
カ－メル I I Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

a polyisocyanate; a hardener; a positive catalyst that is an imidazole compound and accelerates a urethanation reaction; a negative catalyst that is a carboxylic acid compound and restricts the catalysis of the positive catalyst in accordance with the temperature; and a blocking agent that protects the isocyanate groups of the polyisocyanate.

(57) 要約：【課題】クリーニングブレードに要求される材料特性を維持すると共に、ポットライフ及び加硫特性の改善を両立することが可能なポリウレタンエラストマー組成物、クリーニングブレードの製造方法及びクリーニングブレードを提供する。【解決手段】注型タイプのポリウレタンエラストマーからなる、クリーニングブレードに用いられるポリウレタンエラストマー組成物であって、2官能ポリオールと、ポリイソシアネートと、硬化剤と、ウレタン化反応を促進するイミダゾール系化合物である正触媒と、温度に応じて正触媒の触媒能を制限するカルボン酸化合物である負触媒と、ポリイソシアネートのイソシアネート基を保護するブロック剤と、を含む。

明 細 書

発明の名称：

ポリウレタンエラストマー組成物、クリーニングブレードの製造方法及び
クリーニングブレード

技術分野

[0001] 本発明は、ポリウレタンエラストマー組成物、クリーニングブレードの製造方法及びクリーニングブレードに関する。

背景技術

[0002] 一般に電子写真プロセスでは、電子写真感光体に対して、少なくともクリーニング、帯電、露光、現像及び転写の各プロセスが実行される。各プロセスでは、感光体ドラムの表面に残存するトナーを除去・清掃するクリーニングブレード、感光体に一様な帯電を付与する導電性ロール、トナー像を転写する転写ベルト等が用いられている。そして、クリーニングブレードは、塑性変形や耐摩耗性等の観点から、主に熱硬化性ポリウレタン樹脂により製造される。

[0003] ポリウレタン製のクリーニングブレードは、例えば、ポリイソシアネート、ポリオール、硬化剤、触媒、その他の必要な成分を用い、プレポリマー法、セミワンショット法、ワンショット法等の方法により製造される。

[0004] 例えば、プレポリマー法を用いてクリーニングブレードを製造する場合には、クリーニングブレード用の成形型（金型）を準備し、この金型内にポリウレタン樹脂の原料となる液状組成物を注入する。次に、金型内の液状組成物を硬化（ウレタン化）して得られた硬化物を脱型することにより、ポリウレタン硬化物が得られる。最後に、得られたポリウレタン硬化物を所定寸法に成形し、支持体となる金具を装着してクリーニングブレードが得られる。なお、プレポリマー法では、例えば、ポリイソシアネートとポリオールとを部分的に重合したプレポリマーを調製し、このプレポリマーに、硬化剤、触媒、その他の必要な成分を添加して液状組成物を作製する。

[0005] プレポリマー法によるクリーニングブレードの製造においては、ポットライフ（各原料の混合時から液状組成物が固化して注入不能となるまでの固化時間）や硬化時間が製造効率に大きく影響する。硬化時間が長ければ、金型数の増加等により多大な投資が必要となる。このため、硬化時間の短縮方法について様々な検討がなされている（例えば特許第4585360号公報（特許文献1）、特許第4585360号公報（特許文献2）、特開2007-178773号公報（特許文献3）、特許第5492746号公報（特許文献4）参照）。

[0006] 液状組成物の硬化時間を短縮する方法としては、触媒の添加が一般的である。ウレタン化反応における汎用触媒としては、トリエチレンジアミン（TEDA）やジメチルイミダゾール（DMI Z）等のアミン系触媒が知られている。プレポリマー法において、通常触媒量の汎用触媒を使用する場合、硬化時間は短縮されるものの、ポットライフが短く加工性に劣るという問題があった。一方、反応活性抑制のため液温を低くすると、液状組成物の粘度が高くなり、作業性や歩留りが悪化するという問題が生じる。

[0007] また、さらに硬化時間を短縮したい場合は、触媒量の増加に伴い液状組成物の反応速度も上がる。すると、液状組成物の粘性の増加により、必要量の液状組成物を金型へ注入することが困難となる。また、注入の前段階で硬化したポリウレタン層が、液状組成物中に混合するという問題も生じる。何れにしても、触媒量の増量は不良品の増加に繋がることもある。また、液状組成物の粘性の増加により、大型の製品を製造することができないという問題もある。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、このような事情に鑑み、クリーニングブレードに要求される材料特性を維持すると共に、ポットライフ及び加硫特性の改善を両立することが可能なポリウレタンエラストマー組成物、クリーニングブレードの製造方法及びクリーニングブレードを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 上記課題を解決する本発明の第1の態様は、注型タイプのポリウレタンエラストマーからなる、クリーニングブレードに用いられるポリウレタンエラストマー組成物であって、2官能ポリオールと、ポリイソシアネートと、硬化剤と、ウレタン化反応を促進するイミダゾール系化合物である正触媒と、温度に応じて前記正触媒の触媒能を制限するカルボン酸化合物である負触媒と、前記ポリイソシアネートのイソシアネート基を保護するブロック剤と、を含むことを特徴とするポリウレタンエラストマー組成物である。
- [0010] 本発明の他の態様は、ポリウレタンエラストマー組成物から得られる、注型タイプのポリウレタンエラストマーを用いたクリーニングブレードの製造方法であって、2官能ポリオール、ポリイソシアネート、硬化剤、ウレタン化反応を促進するイミダゾール系化合物である正触媒、温度に応じて前記正触媒の触媒能を制限するカルボン酸化合物である負触媒、及び前記ポリイソシアネートのイソシアネート基を保護するブロック剤を混合して混合液であるポリウレタンエラストマー組成物を調製する調製工程と、前記混合液を注型により硬化して得られる硬化物であるポリウレタンエラストマーからクリーニングブレードを成形する成形工程と、を有することを特徴とするクリーニングブレードの製造方法である。
- [0011] 本発明のさらに他の態様は、本発明の実施態様のポリウレタンエラストマー組成物の硬化物の成形体であることを特徴とする、クリーニングブレードである。

発明の効果

- [0012] 本発明によれば、クリーニングブレードに要求される材料特性を維持すると共に、ポットライフ及び加硫特性の改善を両立することが可能なポリウレタンエラストマー組成物、クリーニングブレードの製造方法及びクリーニングブレードを提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]本発明の実施形態に係るクリーニングブレードの一例を示す断面図であ

る。

[図2]各サンプルの加硫時間と固化時間との関係を示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] 以下に、本発明の実施形態に係るポリウレタンエラストマー組成物について詳細に説明する。なお、本実施形態では、ポリウレタンエラストマー組成物を画像形成装置のクリーニングブレードに用いた場合を例に挙げて説明するが、ポリウレタンエラストマー組成物の適用例はクリーニングブレードに限定されない。

[0015] (実施形態1)

(クリーニングブレード)

図1は、本発明の実施形態に係るクリーニングブレードの一例を示す断面図である。図1に示すように、クリーニングブレード1は、ブレード本体（これ自体をクリーニングブレードともいう）10と支持部材20とを備えており、ブレード本体10と支持部材20とは図示されない接着剤を介して接合されている。ブレード本体10は、ゴム基材（ポリウレタン）の成形体である弾性体11で構成される。

[0016] ブレード本体10を構成する弾性体11は、注型タイプのポリウレタンエラストマーからなる。ポリウレタンエラストマーは、ポリウレタンエラストマー組成物の硬化物である。注型タイプのポリウレタンエラストマーとは、ポリウレタンエラストマー組成物を注型成形法により加工して得たポリウレタンエラストマーのことである。ポリウレタンエラストマーを成形してブレード本体10を構成する弾性体11（成形体）とする。このようなポリウレタンエラストマー組成物は、2官能ポリオール、ポリイソシアネート、硬化剤、正触媒、負触媒、ブロック剤、及びその他の必要な成分を含んでいる。

[0017] 本実施形態で適用可能な2官能ポリオールは長鎖ポリオールであり、例えば、ポリエステルポリオール、ジオールとアルキルカーボネートの反応により得られるポリカーボネートポリオール、カプロラクトン系のポリオール、ポリエーテルポリオール等を挙げることができる。なお、長鎖ポリオールは

数平均分子量が1000～4000であるのが好ましく、更に好ましくは1000～3000であり、特に好ましくは1000～2000である。これらの2官能ポリオールは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0018] ポリイソシアネートの具体例としては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(H-MDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMHD I)、トリレンジイソシアネート(TDI)、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、3, 3'-ジメチルピフェニル-4, 4'-ジイルジイソシアネート(TODI)、ナフチレンジイソシアネート(NDI)、キシレンジイソシアネート(XDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、パラフェニレンジイソシアネート(PPDI)、リジンジイソシアネートメチルエステル(LDI)、ジメチルジイソシアネート(DDI)、等が挙げられ、これらの多量体及び変性体等であってもよい。また、これらのポリイソシアネートは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも強度や耐摩耗性の観点から、MDIやTODIを用いることが好ましい。

[0019] 本実施形態では、2官能ポリオール及びポリイソシアネートの少なくとも一部がプレポリマー化したウレタンプレポリマーを用いてもよい。ここで、ウレタンプレポリマーとは、2官能ポリオールとポリイソシアネートとのウレタン化反応をある程度まで進行させて、これらを部分的に重合した(ウレタン結合を形成した)未加硫の化合物である。ウレタンプレポリマーの末端はイソシアネート基($-N=C=O$)であり、この末端基(NCO末端)と、硬化剤を反応させる(ウレタン結合を形成する)ことで、ポリウレタンエラストマーを形成する。2官能ポリオール及びポリイソシアネートは、事前にある程度までウレタン化反応を進行させたウレタンプレポリマーとすることにより、ポリウレタンエラストマー組成物の品質の安定化を図ることができる。その結果、このようなポリウレタンエラストマー組成物を用いて、高

品質なクリーニングブレード1を製造することができる。

[0020] このようなウレタンプレポリマーを用いる場合、ポリウレタンエラストマー組成物は、所定のウレタンプレポリマーと共に、必要に応じて他の2官能ポリオール及びポリイソシアネートを含むように調製される。よって、本明細書において、「ポリウレタンエラストマー組成物が2官能ポリオール及びポリイソシアネートを含む」とは、2官能ポリオール及びポリイソシアネートの少なくとも一部がウレタンプレポリマーとなっている場合を含む概念である。

[0021] 硬化剤としては、数平均分子量が500以下の低分子量ポリオール（短鎖ポリオール）であれば特に限定されず、2官能ポリオール、多価アルコール等を用いることができる。これらの硬化剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0022] 2官能の低分子量ポリオールとしては、エチレングリコール（EG）、ジエチレングリコール（DEG）、プロピレングリコール（PG）、1,3-プロパンジオール（PD）、1,4-ブタンジオール（BD）、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール（HD）、1,4-シクロヘキサンジオール、パラキシリレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-ビス（2-ヒドロキシエトキシ）ベンゼン（BHEB）等が挙げられる。これらの2官能ポリオールの中でも、高硬度なポリウレタンエラストマー組成物の硬化物を生成することができることから、分子量が200以下のものを用いることが好ましい。

[0023] 多価アルコールとしては、グリセリン、1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン（TME）、1,1,1-トリメチロールプロパン（TMP）、1,2,6-ヘキサントリオール等の3官能脂肪族ポリオール；3官能脂肪族ポリオールにエチレンオキシド、ブチレンオキシド等を付加したポリエーテルトリオール；3官能脂肪族ポリオールにラクトン等を付加したポリエステルトリオール；ジグリセリン（ジグリセロール）等の4官能脂肪族ポリオール等が挙げられる。これらの多価アルコールの中でも、分子量

が300以下のものを用いることが好ましい。分子量が300以下の多価アルコールを含有することにより、多官能の水酸基がイソシアネート基と反応し、3次元網目構造を持つ高架橋密度の弾性体11を得ることができる。

[0024] 上記の中では、1,4-ブタンジオール(BD)等の2官能ポリオールや、1,1,1-トリメチロールプロパン(TMP)、ジグリセリン(ジグリセロール)等の多価アルコールが好ましく、これらを併用することが更に好ましい。

[0025] 正触媒は、ウレタン化反応を促進するものである。このような触媒であれば特に限定されず、例えば3級アミン触媒を挙げることができる。具体的には、ジメチルエタノールアミン等のアミノアルコール；トリエチルアミン等のトリアルキルアミン；N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン等のテトラアルキルジアミン；TEDA、ピペラジン系、トリアジン系、イミダゾール系化合物等を用いることができる。イミダゾール系化合物としては、1-メチルイミダゾール、1-イソブチル-2-メチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等が挙げられる。これらの中では、2-エチル-4-メチルイミダゾールが好ましい。

[0026] 負触媒は、温度に応じて正触媒の触媒能を制限することが可能なものである。具体的には、ポリウレタンエラストマー組成物の液温が硬化反応(ウレタン化反応)の開始温度未満であるとき、即ち未硬化反応時(例えば室温時)に、負触媒と正触媒とで塩(錯体)を形成し、正触媒の触媒能を制限してウレタン化反応を抑制する。一方、ポリウレタンエラストマー組成物の液温がウレタン化反応の開始温度以上であるとき、即ち硬化反応時(例えば120℃~200℃の高温時)には、錯体が熱により解離し正触媒が触媒能を発揮するためウレタン化反応を促進する。つまり、負触媒は、ポリウレタンエラストマー組成物の液温に応じて、ウレタン化反応の抑制又は促進する感温性を付与するものである。感温性を付与する負触媒を用いることにより、ポットライフ(各原料の混合時からポリウレタンエラストマー組成物が固化し

て注入不能となるまでの固化時間)を延長することができる。また、ポリウレタンエラストマー組成物が最適加硫点 (t_{90}) に達するまでに要した時間 (加硫時間) を短縮することができる。従って、負触媒と正触媒との併用により、ポットライフ及び加硫特性の改善を両立することができる。

[0027] 負触媒としては、上述のように温度に応じて正触媒の触媒能を制限することが可能なものであれば特に限定されず、例えば、ヒドロキシ酸等のカルボン酸化合物を用いることができる。これらの負触媒は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0028] ヒドロキシ酸としては、グリコール酸、乳酸、タルトロン酸、グリセリン酸、ヒドロキシ酪酸 (2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、 γ -ヒドロキシ酪酸)、リンゴ酸、酒石酸 (2, 3-ジヒドロキシブタン二酸)、シトラマル酸、クエン酸、イソクエン酸、ロイシン酸、メバロン酸、パントイン酸、リシノール酸、リシネライジン酸、セレブロン酸、キナ酸、シキミ酸等の脂肪族ヒドロキシ酸; サリチル酸、クレオソート酸 (ホモサリチル酸、ヒドロキシ (メチル) 安息香酸)、バニリン酸、シリング酸等のモノヒドロキシ安息香酸誘導体; ピロカテク酸、レスルシル酸、プロトカテク酸、ゲンチジン酸、オルセリン酸等のジヒドロキシ安息香酸誘導体; 没食子酸等のトリヒドロキシ安息香酸誘導体; マンデル酸、ベンジル酸、アトロラクチン酸等のフェニル酢酸誘導体; メリロト酸、フロレト酸、クマル酸、ウンベル酸、コーヒー酸、フェルラ酸、シナピン酸等のケイヒ酸誘導体又はヒドロケイヒ酸誘導体等の芳香族ヒドロキシ酸等が挙げられる。これらの中では、酒石酸 (2, 3-ジヒドロキシブタン二酸) が好ましい。

[0029] ブロック剤は、ポリイソシアネートのイソシアネート基を保護 (ブロック) し、ウレタン化反応の進行を制限することが可能なものである。このようなブロック剤を用いることにより、ポリウレタンエラストマー組成物の液温が硬化反応 (ウレタン化反応) の開始温度未満であるときに、イソシアネート基が保護され、ウレタン化反応を抑制することができる。その結果、ポットライフを改善 (固化時間を延長) することができる。なお、ブロック剤は

、ポリウレタンエラストマー組成物の液温がウレタン化反応の開始温度以上であるときには、ウレタン化反応に関与せず、当該反応を阻害することがない。

[0030] ブロック剤としては、マロン酸、2,4-ペンタンジオン（アセチルアセトン）等の活性メチレン化合物；メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、2-エトキシヘキサノール、2-N,N-ジメチルアミノエタノール、2-エトキシエタノール、シクロヘキサノール等のアルコール類；フェノール、*o*-ニトロフェノール、*p*-クロロフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール等のフェノール類； ϵ -カプロラクタム等のラクタム類；アセトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、メチルイソブチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム等のオキシム類；ピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、3-メチルピラゾール等のピラゾール類；ドデカンチオール、ベンゼンチオール等のチオール類等が挙げられる。これらの中では、2,4-ペンタンジオン（アセチルアセトン）が好ましい。これらのブロック剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0031] ポリウレタンエラストマー組成物は、必要に応じて有機溶剤を含むことができる。有機溶剤は、ポリウレタンエラストマー組成物の各成分を溶解するものであれば特に限定されないが、ポリイソシアネートと反応し得る活性水素を持たないものが好適に用いられる。そのような有機溶剤としては、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、テトラヒドロフラン（THF）、アセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン等が挙げられる。これらの中では、メチルエチルケトン（MEK）、アセトン、酢酸エチルが好ましい。

[0032] また、ポリウレタンエラストマー組成物は、必要に応じて他の成分を含んでもよい。他の成分としては、例えば、加水分解防止剤、老化防止剤等が挙げられる。

[0033] なお、ポリウレタンエラストマー組成物における各成分の配合割合は、ク

リーニングブレード１（ブレード本体１０）に要求される材料特性に応じて適宜設計され得る。クリーニングブレードの機能上、ポリウレタンエラストマー組成物の硬度（ＪＩＳ Ａ）が６０～８０となるよう調整されることが好ましい。

[0034] ポリウレタンエラストマー組成物は、上述した配合により調製された混合液であるが、別々に調製した２液を混合して得られたものであってもよい。この場合、混合液（ポリウレタンエラストマー組成物）は、２官能ポリオール及びポリイソシアネートを含む第１液（Ａ液ともいう）と、硬化剤及び負触媒を含む第２液（Ｂ液ともいう）とを混合して得られる。何れかの方法により得られた混合液（ポリウレタンエラストマー組成物）は、硬化して硬化物（ポリウレタンエラストマー）とし、成形してクリーニングブレード１のブレード本体１０を作製することができる。なお、２官能ポリオール及びポリイソシアネートの少なくとも一部は、ウレタンプレポリマーとしてもよい。

[0035] 正触媒は、第１液及び第２液の何れか一方に含まれていればよく、特に、第２液に含まれているのが好ましい。これは、正触媒のみを第１液に添加すると、ポリイソシアネートのイソシアネート基（ $-N=C=O$ ）の活性が高まり、副反応（イソシアネート２量体化）の進行や水分による失活（ウレア化）が懸念され、第１液の貯蔵安定性が悪化するからである。

[0036] そこで、副反応の進行やウレア化を抑制する観点から、負触媒は、正触媒を含有する第２液に含まれているのが好ましい。また、負触媒として例えば酒石酸を用いた場合には、高融点の酒石酸が第１液には溶解し難く、第１液及び第２液の混合時、即ちポリウレタンエラストマー組成物の液温がウレタン化反応の開始温度未満であるときに、正触媒の触媒能を制限することが困難となる。

[0037] また、ブロック剤は、ポリウレタンエラストマー組成物の液温が硬化反応（ウレタン化反応）の開始温度未満であるときに、ウレタン化反応の進行を制限することができれば、添加方法は制限されない。即ち、ブロック剤は、

第1液及び第2液の何れか一方に含まれていればよく、必要に応じて第1液及び第2液の両方に含まれていてもよい。或いは、個別に調製されたブロック剤を、第1液及び第2液の混合時に添加して混合液としてもよい。

[0038] なお、弾性体11は、その表層部に所定厚さ t を有する表面処理層12が形成されていてもよい。表面処理層12は、例えば、弾性体11の表層部に表面処理液を含浸させ硬化することにより形成することができる。表面処理層12は、表面処理液に含有されるポリイソシアネートを含む硬化物であって、弾性体11のポリオール成分と反応したものをを用いることができる。表面処理層12は、例えば、弾性体11のクリーニング対象と当接する部分に少なくとも形成すればよい。

[0039] 表面処理層12を形成するために用いられる表面処理液は、例えば、ポリイソシアネートと有機溶剤とを含有する。表面処理液に含有されるポリイソシアネートや有機溶剤としては、上記のものを適用することができる。なお、表面処理液は、必要に応じて他の成分が含まれていてもよい。

[0040] このような表面処理液を用いて形成した表面処理層12は、薄くても高硬度で低摩擦となり、耐カケ性、フィルミングの抑制性及びクリーニング性に優れたものとなる。なお、表面処理液は、弾性体11への濡れ性、浸漬程度や表面処理液の有効期間を考慮して適宜選定される。

[0041] (クリーニングブレードの製造方法)

本発明の実施形態に係るクリーニングブレード1の製造方法は、上述したポリウレタンエラストマー組成物から得られる注型タイプのポリウレタンエラストマーを用いたものである。ここで、クリーニングブレードの製造方法は特に限定されないが、例えば、2官能ポリオール、ポリイソシアネート、硬化剤、正触媒、負触媒、ブロック剤、及びその他の必要な成分を混合して混合液としたポリウレタンエラストマー組成物を用いる、1液硬化型（以下、「第1の製造方法」という）であってもよいし、各成分を含んだ2液を調製した後に混合して混合液としたポリウレタンエラストマー組成物を用いる、2液硬化型（以下、「第2の製造方法」という）であってもよい。

- [0042] 例えば、第1の製造方法は、2官能ポリオール、ポリイソシアネート、硬化剤、正触媒、負触媒、及びブロック剤を混合して混合液であるポリウレタンエラストマー組成物を調製する調製工程と、調製した混合液を注型により硬化して得られる硬化物であるポリウレタンエラストマーからクリーニングブレードを成形する成形工程と、を有している。
- [0043] また、第2の製造方法は、2官能ポリオール及びポリイソシアネートを含む第1液を調製する第1調製工程と、短鎖ポリオールである硬化剤及びカルボン酸化合物である負触媒を含む第2液を調製する第2調製工程と、調製した第1液と第2液とを混合して混合液であるポリウレタンエラストマー組成物を調製する第3調製工程と、調製した混合液を注型により硬化して得られる硬化物であるポリウレタンエラストマーからブレード本体10（クリーニングブレード1）を成形する成形工程と、を有している。
- [0044] 第1の製造方法及び第2の製造方法は、プレポリマー法を用い、調製した混合液を注入機にて混合した後、金型（成形型）へ圧縮・注入し、金具（ブレード本体10の保持具である支持部材20）と一体成形することが可能な一体成形型射出機を適用してもよいが、これに限定されない。例えば、プレポリマー法以外に、セミワンショット法、ワンショット法等の方法を用いてもよいし、成形工程により得られたブレード本体10と支持部材20との一体化を、他の装置を用いて行ってもよい。
- [0045] これらの製造方法では、2官能ポリオール及びポリイソシアネートの少なくとも一部を、ウレタンプレポリマーとしてもよい。第2の製造方法でウレタンプレポリマーを用いる場合には、2官能ポリオール及びポリイソシアネートのウレタンプレポリマー化のタイミングは特に限定されないが、例えば、第1調製工程や第3調製工程において行ってもよい。2官能ポリオール及びポリイソシアネートの反応の進行度（モノマーの重合度）は、反応温度や反応時間を調節することによって制御することができる。
- [0046] これらの製造方法の成形工程において、得られたポリウレタンエラストマー組成物を硬化してエラストマーとする際の硬化温度は、クリーニングブレ

ード1（ブレード本体10）に要求される材料特性に応じて適宜変更可能であるが、例えば、120℃～200℃とすることが好ましい。

[0047] 本発明のポリウレタンエラストマー組成物は、2官能ポリオール、ポリイソシアネート、硬化剤、正触媒、負触媒、ブロック剤、及びその他の必要な成分を含んでいる。また、本発明のポリウレタンエラストマー組成物は、ウレタン化反応を促進する正触媒と、温度に応じて正触媒の触媒能を制限することが可能な負触媒とを併用し、且つ温度に応じてイソシアネート基を保護することが可能なブロック剤を含んでいるため、クリーニングブレードに要求される材料特性を維持すると共に、ポットライフ及び加硫特性の改善を両立することができる。

実施例

[0048] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明を限定するものではない。

[0049] （サンプル1）

2官能ポリオールとしてエステル系ポリオール（DIC（株）製、Polylite CT-4117）と、ポリイソシアネートとして4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（三井化学（株）製、コスモネートPH）とを、下記表1に示した配合割合で混合・反応させた。その後80℃に温調し、NCO末端プレポリマーとポリイソシアネートとの混合液（A液）を得た。

[0050] 硬化剤として1,4-ブタンジオール（三菱化学（株）製、1,4Butanediol）、1,1,1-トリメチロールプロパン（広栄化学工業（株）製、Trimethylolpropane）及びジグリセロール（阪本薬品工業（株）製、ジグリセリンS）、ブロック剤として2,4-ペンタンジオン（東京化成工業（株）製、アセチルアセトン）、正触媒として2-エチル-4-メチルイミダゾール（三菱化学（株）製、JERキュア（登録商標）EMI24）を、下記表1に示した配合割合で加え、80℃下で溶解させた後、負触媒として2,3-ジヒドロキシブタン二酸（和光純薬工業（

株）製、酒石酸）を、下記表 1 に示した配合割合で加え、溶解するまで撹拌した。その後、室温まで自然冷却し混合液（B 液）を得た。

[0051] 得られた A 液及び B 液を、サンプル 1 とした。

[0052] （サンプル 2 ～ 9）

A 液及び B 液を、下記表 1 に示した配合割合で調製したこと以外はサンプル 1 と同様にして調製し、それぞれサンプル 2 ～ 9 とした。

[0053] ＜特性評価試験 1：ポットライフ＞

サンプル 1 ～ 9 の A 液及び B 液を混合して混合液を調製した。得られた各混合液をおおよそ廃棄し、残分を室温で 2 時間静置し、目視によって各混合液の相状態の経時変化を観察して混合液が固化するまでの時間（固化時間）を計測し、所定の判定基準に基づき評価し、その結果を下記表 1 に示した。なお、下記表 1 における判定基準は、固化時間が 30 分以上であったものを「A」、15 分超過 30 分未満であったものを「B」、15 分以下であったものを「C」とした。なお、サンプル 6 ～ 8 の固化時間は、20 分以上 30 分未満であったので、「B」とした。

[0054] ＜特性評価試験 2：加硫特性＞

サンプル 1 ～ 9 の A 液及び B 液を混合して混合液を調製した。次に、レオメータの金型温度を 180℃に設定し、得られたサンプル 1 ～ 9 の各混合液を金型に注入した。得られたサンプル 1 ～ 9 の各混合液の粘度変化により、各混合液が最適加硫点（t₉₀）に達するまでに要した時間（加硫時間）を測定し、所定の判定基準に基づき評価し、その結果を下記表 1 に示した。なお、下記表 1 における判定基準は、加硫時間が 20 分以内であったものを「良」、20 分を超過したものを「不良」とした。

[0055] ＜特性評価試験 3：貯蔵安定性＞

サンプル 7, 8 の A 液を 80℃で 2 時間静置し、目視によって 2 時間後の各 A 液の外観を観察し、所定の判定基準に基づき評価し、その結果を下記表 1 に示した。なお、下記表 1 における判定基準は、外観が透明であったものを「良」、白濁したものを「不良」とした。

[0056] <特性評価試験4：溶解性>

サンプル3，9のA液及びB液について、目視によって両液中の溶解残りを観察し、所定の判定基準に基づき評価し、その結果を下記表1に示した。
なお、下記表1における判定基準は、両液中に溶解残りがなかったものを「良」、溶解残りがあったものを「不良」とした。

[0057]

[表1]

サンプル												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9			
配合 (重量部)	A液	2官能ポリオール (エスチル系ポリオール (DIO樹脂、Polylite GT-4117))	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
			53	53	53	53	53	53	53	53	53	
		ポリイソシアネート (4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (三井化学樹脂、コスモネートPH))	-	0.50	0.50	-	0.50	-	-	0.05	0.50	
			2,4-ペンタンジオン (東京化成工業樹脂、アセチルアセトン)	-	-	0.06	-	-	-	-	0.06	0.06
			正触媒 (2-エチル-4-メチルイミダゾール (三菱化学樹脂、JEKキユア(登録商標)EMI24))	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01
	B液	負触媒 (2,3-ジヒドロキシブタン二酸 (和光純薬工業樹脂、酒石酸))	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
			1,4-ブタンジオール (三菱化学樹脂、1,4Butanediol)	10.08	10.08	10.08	10.22	10.22	10.08	10.08	10.08	10.08
		硬化剤 (1,1-トリメチロールプロパン (広幸化学工業樹脂、Trimethylolpropane))	2.00	2.00	2.00	3.38	3.38	2.00	2.00	2.00	2.00	
			ジグリセロール (阪本薬品工業樹脂、ジグリセリンS)	1.24	1.24	1.24	-	1.24	1.24	1.24	1.24	1.24
			ブロック剤 (2,4-ペンタンジオン (東京化成工業樹脂、アセチルアセトン))	0.50	-	-	-	-	0.50	0.50	-	-
特性評価	ポットライフ	正触媒 (2-エチル-4-メチルイミダゾール (三菱化学樹脂、JEKキユア(登録商標)EMI24))	0.06	0.06	-	-	-	-	-	-	-	
			負触媒 (2,3-ジヒドロキシブタン二酸 (和光純薬工業樹脂、酒石酸))	0.01	0.01	0.01	-	-	-	-	-	-
		固化時間(分)	30-40	30	20	10-15	20-30	20-30	20-30	10-15	20	
			判定	A	A	B	C	B	B	C	B	B
			加減時間(分)	14.6	17.5	10.0	28.1	23.1	24.0	12.5	12.2	15.2
	判定	良		良	良	不良	不良	不良	良	良	良	
	A液の貯蔵安定性	2時間後の外観	-	-	-	-	-	-	透明	白濁	-	
			判定	-	-	-	-	-	-	良	不良	-
	負触媒の溶解性	判定	-	-	良	-	-	-	-	-	不良	

[0058]

〈考察〉

上記試験 1 において、サンプル 4 とサンプル 5, 6 とを比較した。ここで、図 2 は、各サンプルの加硫時間と固化時間との関係を示したグラフである。上記表 1 及び図 2 に示した通り、サンプル 5, 6 のようにブロック剤を A 液及び B 液の何れかに添加すると、サンプル 4 よりも固化時間が延長された。

[0059] また、上記試験 1 において、サンプル 7 とサンプル 8 とを比較した。上記表 1 及び図 2 に示した通り、サンプル 8 のように A 液に正触媒を添加するとサンプル 7 よりも固化時間が短縮し、サンプル 7 のように B 液に正触媒を添加するとサンプル 8 よりも固化時間が延長された。これは、B 液への正触媒の添加により、ポリイソシアネートのイソシアネート基の活性が高まり、副反応（イソシアネート 2 量体化）の進行や水分による失活（ウレア化）が原因と考えられる。

[0060] 上記試験 1, 2 において、サンプル 1 とサンプル 7～9 とを比較した。上記表 1 及び図 2 に示した通り、サンプル 1 のように B 液に正触媒に加えて負触媒を添加すると、サンプル 7～9 よりも固化時間が延長し、加硫時間は良好のまま維持された。

[0061] これは、2 液混合時（室温～80℃時）、即ち未硬化反応時において、正触媒と負触媒により錯体が形成されるため、正触媒の触媒能が制限されてウレタン化反応の進行が抑制されることで、サンプル 7～9 よりもサンプル 1 の固化時間が延長されることが考えられる。また、金型注入時（180℃）、即ち硬化反応時において、正触媒と負触媒により形成された錯体が熱により解離し、正触媒が触媒能を発揮したため加硫時間は良好のまま維持されることが考えられる。

[0062] 上記試験 1, 2 において、サンプル 1, 2 とサンプル 5～9 とを比較した。上記表 1 及び図 2 に示した通り、サンプル 1, 2 のようにブロック剤を A 液及び B 液の何れかに添加すると共に、正触媒及び負触媒を B 液に添加すると、サンプル 5～9 よりも固化時間が 30 分以上に延長されると共に、加硫時間が 20 分以下に短縮されて加硫特性が改善された。

[0063] つまり、サンプル 1、2 は、正触媒及び負触媒の併用に加えてブロック剤の添加により、サンプル 5～9 よりも固化時間が 30 分以上に延長されると共に、加硫時間が 20 分以下に短縮された状態が維持されて、固化時間の延長と加硫時間の短縮が両立できると考えられる。

[0064] 上記試験 3 において、サンプル 7 とサンプル 8 とを比較した。上記表 1 に示した通り、A 液への正触媒の添加により、サンプル 8 の A 液中に白濁が確認された。これは、イソシアネート基の活性が高まり、イソシアネート 2 量体化や吸湿によるウレア化による副反応が進行するためと考えられる。一方、サンプル 7 は B 液に正触媒を添加しても透明状態を保持しており、特に問題がなかった。従って、副反応抑制の観点から、正触媒は B 液に添加した方がよいことが確認された。

[0065] 上記試験 4 において、サンプル 3 とサンプル 9 とを比較した。上記表 1 に示した通り、負触媒は、サンプル 9 のように A 液には溶けないが、サンプル 3 のように B 液には溶けることが確認された。

[0066] <まとめ>

ブロック剤は、A 液及び B 液のどちらに添加しても、機能的に問題がないことが明らかとなった。何れの場合においても、ブロック剤を添加しなかった場合よりも固化時間の延長が可能となり、ポットライフを改善することができる。

[0067] また、正触媒及び負触媒を併用すると共に、正触媒及び負触媒を B 液に添加する必要があることが明らかとなった。これにより、各触媒を併用せずに B 液に添加しない場合と比較して、固化時間の延長によりポットライフが改善されると共に、加硫時間の短縮により加硫特性が改善され、ポットライフ及び加硫特性の改善を両立することができる。

産業上の利用可能性

[0068] 本発明に係るポリウレタンエラストマー組成物を用いて製造されたクリーニングブレードは、電子写真式複写機及びプリンタ、又はトナージェット式複写機及びプリンタ等の画像形成装置に用いられるクリーニングブレードに

用いて好適であるが、その他の用途で用いることもできる。その他の用途としては、例えば、各種ブレード、クリーニングロール等が挙げられる。

符号の説明

- [0069] 1 クリーニングブレード
- 1 0 ブレード本体
- 1 1 弾性体
- 1 2 表面処理層
- 2 0 支持部材

請求の範囲

- [請求項1] 注型タイプのポリウレタンエラストマーからなる、クリーニングブレードに用いられるポリウレタンエラストマー組成物であって、2官能ポリオールと、ポリイソシアネートと、硬化剤と、ウレタン化反応を促進するイミダゾール系化合物である正触媒と、温度に応じて前記正触媒の触媒能を制限するカルボン酸化合物である負触媒と、前記ポリイソシアネートのイソシアネート基を保護するブロック剤と、を含むことを特徴とする、ポリウレタンエラストマー組成物。
- [請求項2] 前記2官能ポリオール及び前記ポリイソシアネートを含む第1液と、前記硬化剤及び前記負触媒を含む第2液との混合液であり、
前記正触媒は、前記第1液及び前記第2液の少なくとも一方に含有され、
前記ブロック剤は、前記第1液及び前記第2液の少なくとも一方に含有されていることを特徴とする、請求項1に記載のポリウレタンエラストマー組成物。
- [請求項3] 前記正触媒は、前記第2液に含有されていることを特徴とする、請求項2に記載のポリウレタンエラストマー組成物。
- [請求項4] 前記2官能ポリオール及び前記ポリイソシアネートの少なくとも一部をプレポリマー化したウレタンプレポリマーを含むことを特徴とする、請求項1から請求項3の何れか一項に記載のポリウレタンエラストマー組成物。
- [請求項5] ポリウレタンエラストマー組成物から得られる、注型タイプのポリウレタンエラストマーを用いたクリーニングブレードの製造方法であって、
2官能ポリオール、ポリイソシアネート、硬化剤、ウレタン化反応を促進するイミダゾール系化合物である正触媒、温度に応じて前記正触媒の触媒能を制限するカルボン酸化合物である負触媒、及び前記ポリイソシアネートのイソシアネート基を保護するブロック剤を混合し

て混合液であるポリウレタンエラストマー組成物を調製する調製工程と、

前記混合液を注型により硬化して得られる硬化物であるポリウレタンエラストマーからクリーニングブレードを成形する成形工程と、を有することを特徴とする、クリーニングブレードの製造方法。

[請求項6] 前記調製工程は、

前記2官能ポリオール及び前記ポリイソシアネートを含み、場合によって前記正触媒及び前記ブロック剤の少なくとも一方を含む第1液を調製する第1調製工程と、

前記硬化剤及び前記負触媒を含み、場合によって前記正触媒及び前記ブロック剤の少なくとも一方を含む第2液を調製する第2調製工程と、

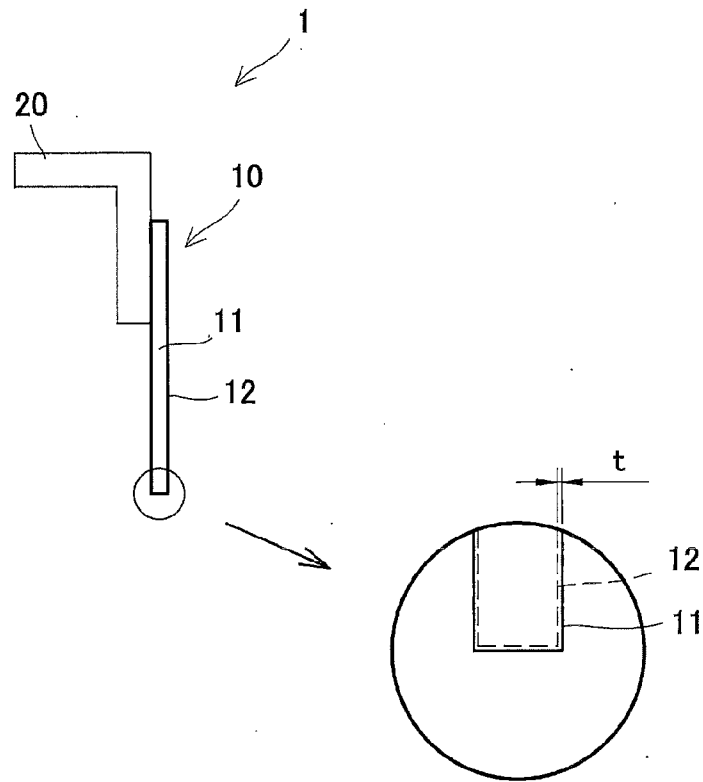
前記第1液と前記第2液とを混合して前記混合液であるポリウレタンエラストマー組成物を調製する第3調製工程と、を有していることを特徴とする、請求項5に記載のクリーニングブレードの製造方法。

[請求項7] 前記第2調製工程では、前記正触媒を含む前記第2液を調製することを特徴とする、請求項6に記載のクリーニングブレードの製造方法。

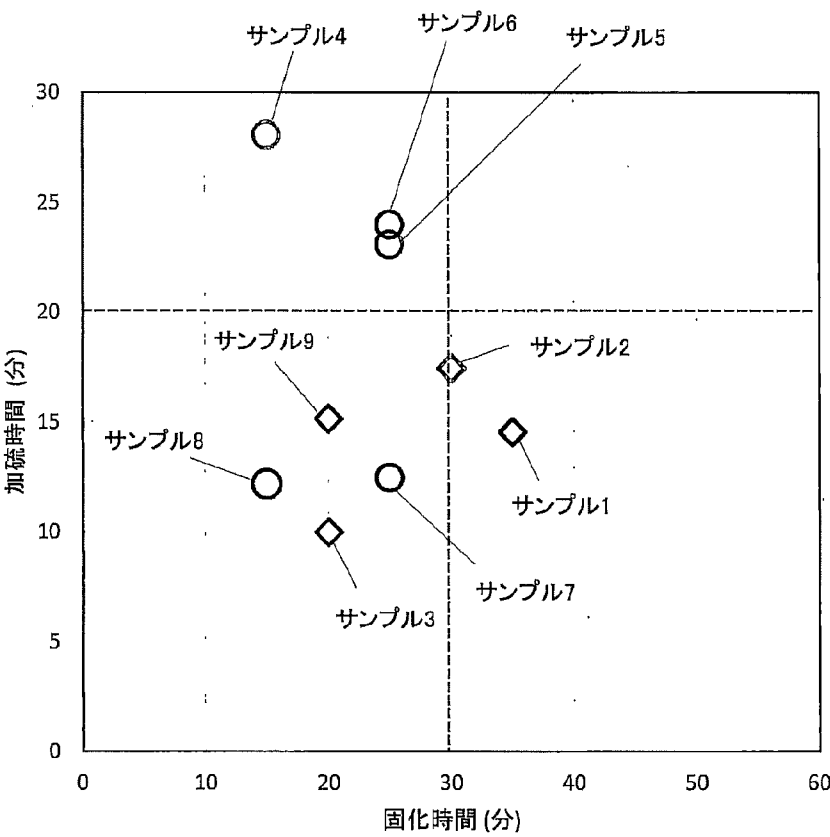
[請求項8] 前記2官能ポリオール及び前記ポリイソシアネートの少なくとも一部をプレポリマー化したウレタンプレポリマーを含むことを特徴とする、請求項5から請求項7の何れか一項に記載のクリーニングブレードの製造方法。

[請求項9] 請求項1から請求項4の何れか一項に記載のポリウレタンエラストマー組成物の硬化物の成形体であることを特徴とする、クリーニングブレード。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/031976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G03G21/00 (2006.01) i, C08G18/10 (2006.01) i, C08G18/16 (2006.01) i, C08G18/20 (2006.01) i, C08G18/80 (2006.01) i, G03G15/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. G03G21/00, C08G18/10, C08G18/16, C08G18/20, C08G18/80, G03G15/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-90675 A (CANON INC.) 23 May 2016, paragraphs [0043], [0050]-[0060] & US 2016/0124376 A1, paragraphs [0058], [0067]-[0077] & CN 105573087 A	1-9
A	JP 2011-227444 A (CANON CHEM INC.) 10 November 2011, paragraphs [0039]-[0047] & US 2011/0243624 A1, paragraphs [0041]-[0049] & CN 102207723 A & KR 10-2011-0109889 A	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
05.10.2018

Date of mailing of the international search report
23.10.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/031976

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-25035 A (SONY CORPORATION) 25 January 2002, paragraph [0040] (Family: none)	1-9
A	JP 2009-74052 A (CANON CHEM INC.) 09 April 2009, paragraphs [0045]-[0047] & US 2009/0060597 A1, paragraphs [0050]-[0052] & US 8088876 B2	1-9
A	JP 2016-110128 A (CANON INC.) 20 June 2016, paragraphs [0109]-[0118] & US 2016/0154325 A1, paragraphs [0118]-[0127] & CN 105652613 A	1-9
A	US 5732320 A (DOMAGALL, K. A.) 24 March 1998, column 6, line 63 to column 9, line 23 (Family: none)	1-9
A	US 2014/0153987 A1 (JEONG, S. C.) 05 June 2014, paragraphs [0049]-[0061] & EP 2738623 A2 & KR 10-2014-0070243 A & CN 103853000 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03G21/00(2006.01)i, C08G18/10(2006.01)i, C08G18/16(2006.01)i, C08G18/20(2006.01)i, C08G18/80(2006.01)i, G03G15/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03G21/00, C08G18/10, C08G18/16, C08G18/20, C08G18/80, G03G15/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-90675 A（キヤノン株式会社）2016.05.23, [0043], [0050]-[0060] & US 2016/0124376 A1, [0058], [0067]-[0077] & CN 105573087 A	1-9
A	JP 2011-227444 A（キヤノン化成株式会社）2011.11.10, [0039]-[0047] & US 2011/0243624 A1, [0041]-[0049] & CN 102207723 A & KR 10-2011-0109889 A	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.10.2018

国際調査報告の発送日

23.10.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松本 泰典

電話番号 03-3581-1101 内線 3221

2C

9122

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2002-25035 A (ソニー株式会社) 2002.01.25, [0040] (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2009-74052 A (キヤノン化成株式会社) 2009.04.09, [0045]-[0047] & US 2009/0060597 A1, [0050]-[0052] & US 8088876 B2	1-9
A	JP 2016-110128 A (キヤノン株式会社) 2016.06.20, [0109]-[0118] & US 2016/0154325 A1, [0118]-[0127] & CN 105652613 A	1-9
A	US 5732320 A (DOMAGALL Kathryn A.) 1998.03.24, 第6欄第63行-第9欄第23行 (ファミリーなし)	1-9
A	US 2014/0153987 A1 (JEONG Soon-cheol) 2014.06.05, [0049]-[0061] & EP 2738623 A2 & KR 10-2014-0070243 A & CN 103853000 A	1-9